

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-297477

(43)Date of publication of application : 29.10.1999

(51)Int.CI.

H05B 33/22
G09F 9/30
H05B 33/04
H05B 33/12
H05B 33/14
H05B 33/26

(21)Application number : 10-112716

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 08.04.1998

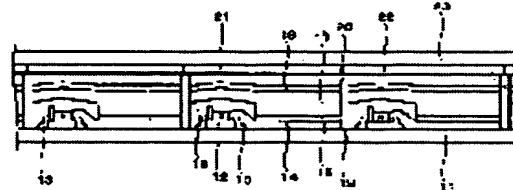
(72)Inventor : ARAI MICHIO

(54) ORGANIC EL COLOR DISPLAY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To facilitate manufacture and to prevent the rupture of an organic EL structure by providing a transparent plate having a column in the organic EL structure-unlaminated part and sealing the structure arranged by providing a prescribed void on the structure supported by the column.

SOLUTION: A display has an organic EL structure by laminating an electron injection electrode 16, an organic layer 17 and a hole injection electrode 18 in order on a base board 11, and has a column 20 in this structure-unlaminated part. The structure does not make contact with a transparent plate 23 having a fluorescent converting layer 22 and/or a color filter layer 21 by this column 21, so that the rupture of the structure can be prevented. Its handling is also facilitated. A height of the column 20 is preferably set to a range of 1 to 10 μm . A void between the structure and the fluorescent converting layer 22 is desirably set to 0.5 to 5 μm . The transparent plate 23 preferably has not less than 70% in transmissivity of the emitting light.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-297477

(43)公開日 平成11年(1999)10月29日

(51)Int.Cl.
H 05 B 33/22
G 09 F 9/30
H 05 B 33/04
33/12
33/14

識別記号
3 6 5

F I
H 05 B 33/22
G 09 F 9/30
H 05 B 33/04
33/12
33/14

Z
3 6 5 D
E
A

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-112716

(22)出願日 平成10年(1998)4月8日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 荒井 三千男
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
一ディーケイ株式会社内

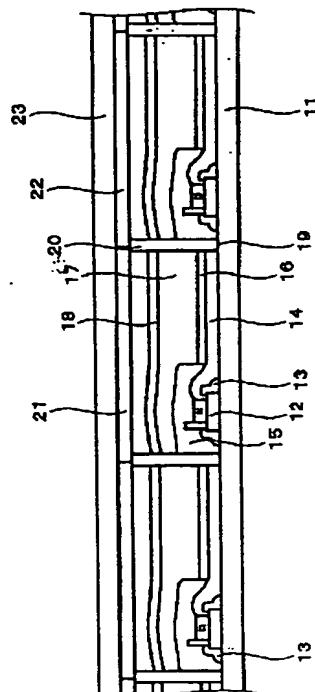
(74)代理人 弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】 有機ELカラーディスプレイ

(57)【要約】

【課題】 製造が容易で、有機EL構造体の破壊がなく、信頼性が高く、低コストのアクティブマトリクス駆動タイプの有機ELカラーディスプレイを提供する。

【解決手段】 本発明の有機ELカラーディスプレイは、基板上に、電子注入電極と、1種以上の有機層と、透明ホール注入電極とが順次積層された有機EL構造体を有し、この有機EL構造体が積層されていない部分に支柱を有し、前記支柱に支えられて、前記有機EL構造体上に所定の空隙を設けて配置され、前記有機EL構造体を封止する透明板を有し、前記透明板は、前記有機EL構造体と対向する面に蛍光性物質を含む蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を有し、前記基板にはTFTが設けられている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、電子注入電極と、1種以上の有機層と、透明ホール注入電極とが順次積層された有機EL構造体を有し、この有機EL構造体が積層されていない部分に支柱を有し、前記支柱に支えられて、前記有機EL構造体上に所定の空隙を設けて配置され、前記有機EL構造体を封止する透明板を有し、前記透明板は、前記有機EL構造体と対向する面に蛍光性物質を含む蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を有し、前記基板には薄膜トランジスタのアレイが設けられているアクティブマトリクス駆動タイプの有機ELカラーディスプレイ。

【請求項2】 前記支柱の高さが1~10μmである請求項1の有機ELカラーディスプレイ。

【請求項3】 前記透明板の発光光の透過率が70%以上である請求項1または2の有機ELカラーディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機化合物を用いた有機EL素子を有するTFTアクティブマトリクスディスプレイに関し、さらに詳細には、カラーディスプレイに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、錫ドープ酸化インジウム(ITO)などのホール注入電極上に、トリフェニルジアミンなどのホール輸送材料を成膜し、さらにアルミキノリノール錯体(A1q3)などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極(電子注入電極)を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10,000cd/m²と極めて高い輝度が得られるところで注目されている。

【0003】 ところで、このような有機EL素子を用いたディスプレイとして、種々の応用例が考えられるが、中でもカラーディスプレイへの応用は重要な課題である。発光体をカラーディスプレイとして応用する場合、例えば、発光体自体の発光色を変化させるか、あるいは、蛍光材料で構成された蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を用いて青、緑、赤の3元色を得るといった手法が一般的である。

【0004】 発光体自体の発光色を変化させる試みとしては、例えばSID 96 DIGEST・18514.2:Novel Transparent Organic Electroluminescent Devices G.Gu, V.BBulovic, P.E.Burrows, S.RForrest, M.E.Tompsonに記載されたカラー発光素子が知られている。しかし、ここに記載されているカラー発光素子(heterostructure organic

light emitting devices)は、R, G, B各々に対応した発光層(Red ETL, Green ETL, Blue ETL)を有する多層構造であり、各発光層毎に陰電極と陽電極とを用意しなければならない。そのため、構造が複雑になり、製造コストも高くなるという問題がある。また、各色の寿命が異なるため、使用に従い色バランスが崩れてくるという不都合もある。

【0005】 一方、単一の発光層と、蛍光材料で構成された蛍光変換層および/またはカラーフィルター層とを組み合わせてカラーディスプレイとする方法は、単独の有機EL素子のみで構成できるため、構造が単純で安価であるばかりか、蛍光変換層および/またはカラーフィルター層をパターン形成することによりフルカラー化できる点で優れた方式といえる。通常、基板上に蛍光変換層および/またはカラーフィルター層をパターン形成し、その上に有機EL構造体を積層する。一方、各画素毎にTFT(薄膜トランジスタ)のスイッチング素子のアレイを介在させたアクティブマトリクスディスプレイの場合、基板上に電子注入電極、有機層、透明ホール注入電極の順に積層し、この上に蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を配置する。しかし、この積層体上に蛍光変換層および/またはカラーフィルター層をパターン形成することはできない。有機EL構造体上に蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を設けてこれをパターニングすると、有機EL構造体が壊れてしまう。そこで、透明封止板を透明ホール注入電極上に設け、この透明板に蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を設けることになるが、封止空間はできるだけ狭い方がよいので、この透明板と有機EL構造体とが接触して素子破壊を招くことがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、製造が容易で、有機EL構造体の破壊がなく、信頼性が高く、低コストのアクティブマトリクス駆動タイプの有機ELカラーディスプレイを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記目的は下記の本発明により達成される。

【0008】 (1) 基板上に、電子注入電極と、1種以上の有機層と、透明ホール注入電極とが順次積層された有機EL構造体を有し、この有機EL構造体が積層されていない部分に支柱を有し、前記支柱に支えられて、前記有機EL構造体上に所定の空隙を設けて配置され、前記有機EL構造体を封止する透明板を有し、前記透明板は、前記有機EL構造体と対向する面に蛍光性物質を含む蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を有し、前記基板には薄膜トランジスタのアレイが設けられているアクティブマトリクス駆動タイプの有機ELカラーディスプレイ。

(2) 前記支柱の高さが1~10μmである上記

(1) の有機ELカラーディスプレイ。

(3) 前記透明板の発光光の透過率が70%以上である上記(1)または(2)の有機ELカラーディスプレイ。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の有機ELカラーディスプレイは、基板上に、電子注入電極と、1種以上の有機層と、透明ホール注入電極とが順次積層された有機EL構造体を有し、この有機EL構造体が積層されていない部分に支柱を有し、前記支柱に支えられて、前記有機EL構造体上に所定の空隙を設けて配置され、前記有機EL構造体を封止する透明板を有し、前記透明板は、前記有機EL構造体と対向する面に蛍光性物質を含む蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を有し、前記基板にはTFT(薄膜トランジスタ)が設けられている。

【0010】このように支柱を設けることにより、有機EL構造体が蛍光変換層および/またはカラーフィルター層を有する透明板と接触することがなくなり、有機EL構造体の破壊が防止される。また、その取り扱いも容易になり、極めて簡単に高品質のTFTアクティブマトリクスタイプのカラーディスプレイを製造することができる。この透明板としては、後述のようにガラス板や合成樹脂板等が用いられるが、厚さが均一でなかつたり、凹凸を有していたり、歪みを伴っていたりする場合が多く、端部で有機EL構造体よりも高い位置に配置したとしても、透明板の歪み等により、有機EL構造体と透明板とが接触、押圧して有機EL構造体にダメージを与えたり、素子破壊したりする場合がある。透明板を支え、スペーサとして機能する支柱を基板の適当な場所に配置することで、有機ELディスプレイ内部にもスペーサーが配置されることとなり、透明板の歪み等によって透明板と有機EL構造体とが接触することを防止できる。

【0011】本発明の有機ELカラーディスプレイの支柱の高さ(膜厚)は、有機EL構造体と蛍光変換層および/またはカラーフィルター層との間に所定の空隙を設けることができればよく、1~10μm、特に3~5μmの範囲であることが好ましい。有機EL構造体と蛍光変換層および/またはカラーフィルター層との間の空隙は、0.5~5μmであることが好ましい。

【0012】支柱は、有機EL構造体が積層されていない基板上に設けられる。その大きさは、有機EL構造体と蛍光変換層および/またはカラーフィルター層とが接触しなければ特に限定されない。支柱の形状は特に限定されないが、通常、柱状である。その上面と下面との大きさは異なっていてもよい。また、支柱の個数も限定されない。支柱の形状や大きさ、その配置場所等は、形成するディスプレイの大きさや、構造等により適宜適切なものとすればよい。通常は、支柱を、有機EL構造体の画素のアレイのx方向に沿った分離帯とy方向に沿った分離帯とが交わる部分に設ける。支柱は分離帯の交差部

分すべてに設けてもよいし、1~10本おきの分離帯の交差部分に設けてもよい。また、支柱を、有機EL構造体の画素のアレイの分離部分のxまたはy方向の一方向に沿った各分離帯の一端から他端に至るまで設けたり、1~10本おきの分離帯に設けたりすることが好ましい。支柱の幅は5~50μmであることが好ましい。なお、分離帯の幅は10~50μm程度である。

【0013】支柱を構成する材料としては、絶縁性材料であれば特に限定されるものではなく、ポリイミド樹脂、レジスト等の有機樹脂膜、酸化ケイ素、ケイ素等の無機絶縁膜等が挙げられる。有機樹脂膜は塗布により、無機絶縁膜はスパッタや真空蒸着で成膜し、所望の形状にフォトリソグラフィー等でパターニングする。

【0014】本発明の有機ELカラーディスプレイに用いる透明板は、発光光の透過率が70%以上であることが好ましい。発光光は透明板側から取り出されるため、その透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度が得られなくなる傾向がある。

【0015】透明板の材料には、通常、ガラスを用いる。また、ガラスに限らず、石英、樹脂等の透明な材料を用いてもよい。

【0016】透明板の厚さは、特に限定されるものではないが、通常、0.5~1.2mm程度である。

【0017】本発明の有機ELカラーディスプレイを製造するには、まず、基板上にTFTのアレイを所望の形状に形成する。そして、配線電極を好ましくはスパッタ法で成膜し、パターニングする。次いで、電子注入電極を成膜、パターニングする。さらに、基板全面に支柱材料を成膜し、所望の形状にフォトリソグラフィー等でパターニングする。その後、有機層、ホール注入電極等を積層する。この際、支柱上に有機層、ホール注入電極等が積層されていてもかまわない。一方、透明板には、透明板に蛍光変換層および/またはカラーフィルター層をパターン形成する。最後に、有機EL構造体と支柱とを積層した基板と、蛍光変換層等を設けた透明板とを位置決めして貼り合わせ、本発明の有機ELカラーディスプレイを製造する。このように、両者を別個に取り扱うことができるため、製造が容易で、有機EL構造体にダメージを与える恐れもなくなる。

【0018】本発明の有機ELカラーディスプレイの構成例を図1に示す。図1に示される有機ELカラーディスプレイは、基板11上に、TFT(薄膜トランジスタ)12のアレイと、絶縁層13を介して配線電極14とを有する。そして、絶縁層15でTFT12と配線電極14とから絶縁されて、電子注入電極16と有機層17とホール注入電極18とを有する有機EL構造体が積層されている。なお、電子注入電極16は、配線電極13上に積層される。そして、有機EL構造体が積層されていない部分の分離帯19に支柱20が設けられてい

る。そして、支柱20に保護されて、有機EL構造体上に所定の空隙を介し、対向して、カラーフィルター層21および蛍光性物質を含む蛍光変換層22を有する透明板23が基板11に固着されている。蛍光変換層および/またはカラーフィルター層は、必要に応じて、二層以上であってもよい。

【0019】基板材料としては特に限定するものではなく、例えば、Al等の金属材料や、ガラス、石英や樹脂等の透明ないし半透明材料、あるいは不透明であってもよく、この場合はガラス等のほか、アルミニウム等のセラミックス、ステンレス等の金属シートに表面酸化などの絶縁処理を施したもの、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂などを用いることができる。

【0020】本発明の有機ELカラーディスプレイは、各画素毎にTFT12のスイッチング素子のアレイを介在させたアクティブマトリクス駆動タイプである。TFTとしては、通常の多結晶シリコンTFTを用いればよい。TFTは、有機EL構造体の各画素の端部に設けられ、その大きさは10～30μm程度である。なお、画素の大きさは20μm×20μm～300μm×300μm程度である。

【0021】基板上には、TFTの配線電極が設けられる。配線電極は抵抗が低く、電子注入電極を電気的に接続して抵抗値を低く抑える機能がある。配線電極は、Al、Alおよび遷移金属（ただしTiを除く）、Tiまたは窒化チタン（TiN）のいずれか1種または2種以上を含有し、これらを単独で用いた場合、それぞれ配線電極中に少なくとも、Al:90～100at%、Ti:90～100at%、TiN:90～100mol%程度含有されていることが好ましい。また、2種以上用いるときの混合比は任意であるが、AlとTiの混合では、Tiの含有量は10at%以下が好ましい。また、これらを単独で含有する層を積層してもよい。配線電極としては、Al、Alおよび遷移金属が、特に好ましい。TiNは、その化学量論組成から10%程度偏倚していてよい。さらに、Alおよび遷移金属の合金は、遷移金属、特にSc, Nb, Zr, Hf, Nd, Ta, Cu, Si, Cr, Mo, Mn, Ni, Pd, PtおよびW等を、好ましくはこれらの総計が10at%以下、さらに好ましくは5at%以下、特に好ましくは2at%以下含有していてよい。遷移金属の含有量が少ないほど、配線材として機能させた場合の薄膜抵抗は下げる。

【0022】配線電極の厚さは、50nm以上、さらには100nm以上、特に100～500nmが好ましい。

【0023】有機EL構造体の電子注入電極とTFTの配線電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100～1000nm程度とすればよい。

【0024】TFTの配線電極と有機EL構造体の有機層との間には絶縁層を設ける。絶縁層は、SiO₂等の

酸化ケイ素、窒化ケイ素などの無機系材料をスパッタや真空蒸着で成膜したもの、SOG（スピノン・オン・グラス）で形成した酸化ケイ素層、フォトレジスト、ポリイミド、アクリル樹脂などの樹脂系材料の塗膜など、絶縁性を有するものであればいずれであってもよいが、ポリイミドが好ましい。絶縁層の下側には電子注入電極等が存在するので、絶縁層形状にパターニングする際にこれらにダメージを与えないようなパターニングが可能な材料を用いることが好ましい。また、絶縁層は、配線電極を水分や腐食から守る耐食・耐水膜の役割も果たす。

【0025】絶縁層の厚さは特に限定されず、必要な絶縁性が得られるように材料に応じて適宜決定すればよいが、無機系材料を用いる場合には製造コストの面から薄いほうが好ましい。

【0026】有機EL構造体は、通常、発光色が青緑色で、波長帯域の極大波長は400～550nm程度である。なお、発光ピークは2つ以上であってもかまわない。

【0027】本発明の有機ELカラーディスプレイは、緑および青色発光部は、例えば、青緑色発光の有機EL構造体と、緑色透過層または青色透過層との組み合わせにより得られる。赤色発光部は、青緑色発光の有機EL構造体と、この有機EL構造体の青緑発光を赤色に近い波長に変換する蛍光変換層により得ることができる。つまり、青緑色発光で不足する赤色方向の波長の光を蛍光変換フィルターで補うことにより、単一発光色の発光層のみで、カラーディスプレイを得ることができる。

【0028】カラーフィルター層には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いればよいが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。このときカットする光は、緑の場合480nm以下の波長の光および必要に応じ560nm以上の波長の光であり、青の場合490nm以上の波長の光であり、赤を用いる場合には580nm以下の波長の光である。このようなカラーフィルターを用いて、NTSC標準、あるいは現行のCRTの色度座標に調整することが好ましい。このような色度座標は、一般的な色度座標測定器、例えばトプコン社製のBM-7、SR-1等を用いて測定できる。カラーフィルター層の厚さは0.5～20μm程度とすればよい。

【0029】また、誘導体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしてもよい。

【0030】本発明の蛍光変換層は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換層中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものである。組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0031】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いればよく、EL発光波長域に吸収が強いこ

とが好ましい。具体的には、蛍光スペクトルの発光極大波長 λ_{max} が 580 ~ 630 nm である蛍光物質が好ましい。実際には、レーザー用色素などが適しており、ローダミン系化合物、ペリレン系化合物、シアニン系化合物、フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）、ナフタロイミド系化合物、縮合環炭化水素系化合物、縮合複素環系化合物、スチリル系化合物等を用いればよい。

【0032】バインダーは、基本的には蛍光を消光しないような材料を選べばよく、フォトリソグラフィー、印刷等で微細なパターニングができるようなものが好ましい。

【0033】光吸收材料は、蛍光材料の光吸收が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくてもよい。光吸收材料は、蛍光材料の蛍光を消光しないような材料を選べばよい。

【0034】このような蛍光変換フィルター層を用いることによって、CIE 色度座標において好ましい x、y 値が得られる。また、蛍光変換フィルター層の厚さは 0.5 ~ 20 μm 程度とすればよい。

【0035】また、有機EL 素子は、外気にさらされると、電極が酸化されたり、水分により有機層が劣化したりする。これを防ぐために、素子上に封止層を形成することが好ましい。封止層は、湿気の侵入を防ぐために市販の低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤、シリコーン系接着剤、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体接着剤シート等の接着性樹脂層を用いて、ガラス板等の封止板を接着し密封する。本発明の有機ELカラーディスプレイの場合、透明板が封止板を兼ねている。

【0036】次に、本発明の有機ELカラーディスプレイを構成する有機EL構造体について説明する。本発明の有機EL構造体は、電子注入電極と、1種以上の有機層と、透明電極であるホール注入電極とを有する。有機層は、それぞれ少なくとも1層のホール輸送層および発光層を有し、例えば、電子注入輸送層、発光層、正孔輸送層、正孔注入層を順次有する。なお、ホール輸送層はなくてもよい。本発明の有機EL構造体の有機層は、種々の構成とすることができます、電子注入・輸送層を省略したり、あるいは発光層と一体としたり、正孔注入輸送層と発光層とを混合してもよい。電子注入電極は、蒸着、スパッタ法等、好ましくはスパッタ法で成膜される仕事関数の小さい金属、化合物または合金で構成される。

【0037】ホール注入電極としては、ホール注入電極側から発光した光を取り出す構造であるため、好ましくは発光した光の透過率が 80% 以上となるようにその材料および厚さを決定することが好ましい。具体的には、例えば、ITO（錫ドープ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドープ酸化インジウム）、ZnO、SnO₂、In₂O₃ 等が挙げられるが、特に ITO、IZO が好ましい。In₂O₃ に対する SnO₂ の混合比は、1 ~ 2

0 wt%、特に 5 ~ 12 wt% が好ましい。In₂O₃ に対する ZnO の混合比は、1 ~ 20 wt%、特に 5 ~ 12 wt% が好ましい。その他に Sn、Ti、Pb 等が酸化物の形で、酸化物換算にして 1 wt% 以下含まれていてもよい。ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すれば良く、通常、10 ~ 500 nm 程度とすることが好ましい。素子の信頼性を向上させるために駆動電圧が低いことが必要であるが、好ましいものとして、10 ~ 30 Ω/□（膜厚 50 ~ 300 nm）の ITO が挙げられる。実際に使用する場合には、ITO 等のホール注入電極界面での反射による干渉効果が、光取り出し効率や色純度を十分に満足するように、電極の膜厚や光学定数を設定すればよい。

【0038】ホール注入電極は、蒸着法等によつても形成できるが、スパッタ法により形成することが好ましい。ITO、IZO 電極の形成にスパッタ法を用いる場合、好ましくは In₂O₃ に SnO₂ や ZnO をドープしたターゲットを用いる。スパッタ法により ITO 透明電極を成膜した場合、蒸着により成膜したものよりも発光輝度の経時変化が少ない。スパッタ法としては DC スパッタが好ましく、その投入電力としては、0.1 ~ 4 W/cm² の範囲が好ましい。特に DC スパッタ装置の電力としては、好ましくは 0.1 ~ 10 W/cm²、特に 0.2 ~ 5 W/cm² の範囲が好ましい。また、成膜レートは 2 ~ 100 nm/min、特に 5 ~ 50 nm/min の範囲が好ましい。

【0039】スパッタガスとしては、特に制限するものではなく、Ar、He、Ne、Kr、Xe 等の不活性ガス、あるいはこれらの混合ガスを用いればよい。このようなスパッタガスのスパッタ時における圧力としては、通常 0.1 ~ 20 Pa 程度でよい。

【0040】電子注入電極は、蒸着、スパッタ法等、好ましくはスパッタ法で成膜される仕事関数の小さい金属、化合物または合金で構成される。

【0041】成膜される電子注入電極の構成材料としては、電子注入を効果的に行う低仕事関数の物質が好ましい。例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr 等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む 2 成分、3 成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えば Ag-Mg (Ag: 1 ~ 20 at%)、Al-Li (Li: 0.3 ~ 14 at%)、In-Mg (Mg: 50 ~ 80 at%)、Al-Ca (Ca: 5 ~ 20 at%) 等が好ましい。

【0042】電子注入電極の成膜にスパッタ法を用いることにより、成膜された電子注入電極膜は、蒸着の場合と比較して、スパッタされる原子や原子団が比較的高い運動エネルギーを有するため、表面マイグレーション効果が働き、有機層界面での密着性が向上する。また、プレスパッタにより真空中で表面酸化物層を除去したり、

逆スパッタにより有機層界面に吸着した水分や酸素を除去できるので、クリーンな電極ー有機層界面や電極を形成でき、その結果、高品位で安定した有機EL素子が形成できる。ターゲットとしては、前記組成範囲の合金や、金属単独でも良く、これらに加えて添加成分のターゲットを用いても良い。さらに、蒸気圧の大きく異なる材料の混合物をターゲットとして用いても、生成する膜とターゲットとの組成のズレは少なく、蒸着法のように蒸気圧等による使用材料の制限もない。また、蒸着法と比較して、材料を長時間供給する必要がなく、膜厚や膜質の均一性に優れ、生産性の点で有利である。

【0043】スパッタ法により形成された電子注入電極は緻密な膜なので、粗な蒸着膜と比較して、膜中への水分の進入が非常に少なく、化学的安定性が高く、長寿命の有機EL素子が得られる。

【0044】スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～5Paの範囲が好ましく、この範囲でスパッタガスの圧力を調節することにより、前記範囲のLi濃度のAlLi合金を容易に得ることができる。また、成膜中にスパッタガスの圧力を前記範囲内で変化させることにより、上記Li濃度勾配を有する電子注入電極を容易に得ることができる。また、成膜ガス圧力と基板ターゲット間距離の積が20～65Pa·cmを満たす成膜条件にすることが好ましい。

【0045】スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガスや、反応性スパッタではこれに加えてN₂、H₂、O₂、C₂H₄、NH₃等の反応性ガスが使用可能である。

【0046】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法等も可能であるが、成膜レートの制御が容易であり、DCスパッタ法を用いることが好ましい。DCスパッタ装置の電力としては、好ましくは0.1～10W/cm²、特に0.5～7W/cm²の範囲が好ましい。また、成膜レートは5～100nm/min、特に10～50nm/minの範囲が好ましい。

【0047】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1nm以上、好ましくは1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常、膜厚は100～500nm程度とすればよい。

【0048】電子注入電極は、マスク蒸着、または、膜形成後にエッティングするなどの方法でパターニングし、これによって、素子分離を行い、所望の発光パターンを得る。

【0049】次に、本発明の有機EL構造体に設けられる有機物層について述べる。

【0050】発光層は、正孔（ホール）および電子の注入機能、それらの輸送機能、正孔と電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には電子ー正孔両キャリアーに対して、安定で、かつ蛍光強度の強い

化合物を用いることが好ましい。

【0051】正孔注入層は、ホール注入電極からの正孔の注入を容易にする機能を有し、正孔輸送層は、正孔を輸送する機能および電子を妨げる機能を有し、電荷注入層、電荷輸送層とも称される。

【0052】電子注入輸送層は、発光層に用いる化合物の電子注入輸送機能がさほど高くないときなどに設けられ、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を輸送する機能および正孔を妨げる機能を有する。

【0053】正孔注入層、正孔輸送層および電子注入輸送層は、発光層へ注入される正孔や電子を増大・閉じ込めさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0054】なお、電子注入輸送層は、注入機能を持つ層と輸送機能を持つ層とに別個に設けてもよい。

【0055】発光層の厚さ、正孔注入層と正孔輸送層とを併せた厚さおよび電子注入輸送層の厚さは特に限定されず、形成方法によっても異なるが、通常、5～100nm程度とすることが好ましい。

【0056】正孔注入層、正孔輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度もしくは1/10～10倍程度とすればよい。正孔注入層、正孔輸送層の厚さ、および、電子注入層と電子輸送層とを分ける場合のそれぞれの厚さは、注入層は1nm以上、輸送層は20nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で100nm程度、輸送層で100nm程度である。このような膜厚については注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0057】また、組み合わせる発光層や電子注入輸送層や正孔注入輸送層のキャリア移動度やキャリア密度（イオン化ポテンシャル・電子親和力により決まる）を考慮しながら、膜厚をコントロールすることで、再結合領域・発光領域を自由に設計することが可能であり、発光色の設計や、両電極の干渉効果による発光輝度・発光スペクトルの制御や、発光の空間分布の制御を可能にできる。

【0058】本発明の有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。この蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報等に開示されているようなトリス（8-キノリノラト）アルミニウム〔Alq3〕等の金属錯体色素、特開平6-110569号公報（フェニルアントラセン誘導体）、同6-114456号公報（テトラアリールエテン誘導体）、特開平6-100857号公報、同特開平2-247278号公報等に開示されているような青緑色発光材料が挙げられる。この他、これに加え、あるいは単体で、キナクリドン、クマリン、ルブレン、スチリル系色素、その他テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロ

ペリノン誘導体等を用いることもできる。発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。発光層の形成には、これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0059】また、必要に応じて設けられる電子注入輸送層には、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム等の有機金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0060】上述のように、電子注入輸送層は発光層を兼ね備えたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト)アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成も発光層と同様に蒸着等によればよい。

【0061】なお、電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて設層する場合は、電子注入輸送層用の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の層の順に積層することが好ましい。このような積層順については電子注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。

【0062】また、正孔注入層・正孔輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、E P 0 6 5 0 9 5 5 A 1 等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジン化合物(テトラアリールジアミンないしテトラフェニルジアミン: TPD)、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は2種以上を併用してもよく、併用するときは別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0063】正孔輸送層と正孔注入層は、上記の化合物のなかから好ましい組合せを選択して用いることができる。このとき、ホール注入電極(I TO等)側からイオン化ポテンシャルの小さい化合物の層の順に積層することが好ましい。また、ホール注入電極表面には薄膜性の良好な化合物を用いることが好ましい。このような積層順については、正孔注入輸送層を2層以上設けるときも同様である。このような積層順にすることによって、駆動電圧が低下し、電流リーカーの発生やダークスポットの発生・成長を防ぐことができる。また、素子化する場合、蒸着を用いているので1~10nm程度の薄い膜も、

均一かつピンホールフリーとすることができますため、正孔注入層にイオン化ポテンシャルが小さく、可視部に吸収をもつような化合物を用いても、発光色の色調変化や再吸収による効率の低下を防ぐことができる。正孔注入層・正孔輸送層も、発光層等と同様に上記の化合物を蒸着すればよい。

【0064】正孔注入輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.1μm以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.1μmを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、電荷の注入効率も著しく低下する。

【0065】真空蒸着の条件は特に限定されないが、10⁻⁴Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01~1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防ぐため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの成長・発生を抑えたりすることができる。

【0066】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0067】本発明の有機EL構造体は、通常、直流駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動またはパルス駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、5~20V程度とされる。

【0068】

【実施例】次に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

【0069】<実施例1>コーニング社製7059ガラス基板上に、各画素毎にその端部に多結晶シリコンTFのアレイのパターンを設けた。

【0070】次に、A1ターゲットを用いたDCスパッタ法により、スパッタ圧力0.3PaにてA1配線電極を200nmの厚さに成膜した。このとき、スパッタガスにはArを用い、投入電力は500W、ターゲットの大きさは4インチ径、基板とターゲットの距離は90mmとした。

【0071】次に、Li₂Oをターゲットとして、DCスパッタ法により、電子注入電極を成膜速度10nm/minで、150nmの厚さに成膜した。このときのスパッタガスにはArを用い、ガス圧は1Paとした。また、投入電力は100W、基板・ターゲット間は8cmであった。そして、64ドット×7ラインの画素(一画素当たり280×280μm)を構成するよう成膜、パターニングした。そして、パターニングされたホール注入電極が形

成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥し、その後、UV/O₃洗浄を行った。

【0072】次に、ポリイミドを塗布し、フォトリソグラフィー法で、高さ4μmの支柱を基板上のTFT、電子注入電極が成膜されていない部分の一方の各分離帯の一端から他端まで形成した。

【0073】次いで、基板を成膜室に移動し、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を 1×10^{-4} Pa以下まで減圧した。そして、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(以下、Alq3)を蒸着速度0.2nm/sec.で50nmの厚さに蒸着して、電子注入輸送・発光層とした。

【0074】次に、減圧状態を保ったまま、N,N'-ジフェニル-N,N'-m-トリル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル(以下、TPD)を蒸着速度0.2nm/sec.で35nmの厚さに蒸着し、ホール輸送層とした。

【0075】次に、減圧状態を保ったまま、4,4',4"-トリス(-N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDAT A)を蒸着速度0.2nm/sec.で40nmの厚さに蒸着し、ホール注入層とした。これら有機層の全体の厚みは130nmであった。

【0076】そして、ITO透明電極(ホール注入電極)をスパッタ法で85nmの厚さに成膜した。

【0077】別のコーニング社製7059ガラス板上に、青色カラーフィルターと、緑色カラーフィルターとして、富士ハント社製のカラーフィルターで、カット光が緑は560nm以上の波長の光および480nm以下の波長の光、青は490nm以上の波長の光であるものを用い、蛍光変換層として、蛍光スペクトルの発光極大波長 λ_{max} が610nm、半値幅が70nmである、BASF社製のルモーゲンと富士ハント社製のCT-1とを混合したもの用いて、パターン形成した。

【0078】基板の支柱上に、蛍光変換層および/またはカラーフィルター層をパターン形成したガラス板を貼り合わせて有機ELカラーディスプレイを作製した。

【0079】このようにして作製した有機ELカラーディスプレイに直流電圧を印加し、10mA/cm²の一定電流密度で連続駆動させた。有機EL構造体は、8.5V、450cd/cm²の緑色(発光極大波長 $\lambda_{max} = 460\text{nm}$)の発光が確認できた。青色発光部は、輝度171cd/cm²で、色座標がx=0.129, y=0.105、緑色発光部は、輝度310cd/cm²で、色座標がx=0.340, y=0.625、赤色発光部は、輝度75cd/cm²で、色座標がx=0.649, y=0.338の発光色が得られた。

【0080】

【発明の効果】以上のように、本発明により、製造が容易で、有機EL構造体の破壊がなく、信頼性が高く、低コストのアクティブマトリクス駆動タイプの有機ELカラーディスプレイを提供できる。

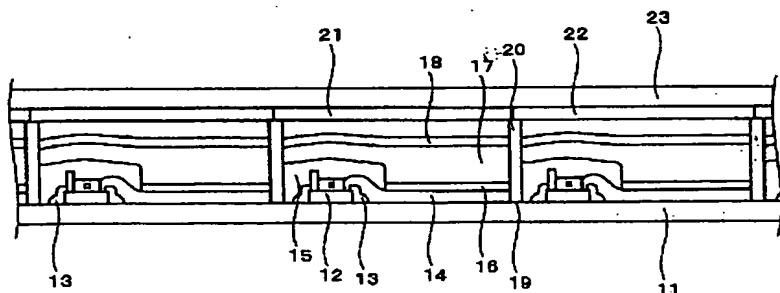
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機ELカラーディスプレイの構成例を示す概略部分断面図である。

【符号の説明】

- 1 1 基板
- 1 2 TFT(薄膜トランジスタ)
- 1 3 絶縁層
- 1 4 配線電極
- 1 5 絶縁層
- 1 6 電子注入電極
- 1 7 有機層
- 1 8 ホール注入電極
- 1 9 分離帯
- 2 0 支柱
- 2 1 カラーフィルター層
- 2 2 蛍光変換層
- 2 3 透明板

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
H 05 B 33/26

識別記号

F I
H 05 B 33/26

Z